

В.В. ПОВШУК, Г.Д. СЕМЧЕНКО**НАНОЗМІЦНЕНІ ПВ ВОГNETРИВИ ДЛЯ ФУТЕРІВКИ КОНВЕРТЕРІВ З КОМПЛЕКСНИМ АНТИОКСИДАНТОМ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ СТІЙКОСТІ ДО ОКИСНЕННЯ**

Представлено результати розробки технології периклазовуглецевих (ПВ) вогнетривів з використанням комплексного антиоксиданту $\text{Al}+\text{SiC}+\text{Ni}(\text{NiO})$. Розглянуто процеси утворення наночастинок $\beta\text{-SiC}$ та $\text{Ni}(\text{NiO})$ відповідно з модифікатора фенолформальдегідної смоли і алкоксиду кремнію та з органічного прекурсору – оксалату нікелю або неорганічних солей нікелю. Досліджено фізико-механічні властивості безвипалюваного ПВ вогнетрива після коксування фенолформальдегідної смоли при 180–220 °С та при нагріванні до 800 та 1400 °С. Представлено результати досліджень особливостей структури матеріалу. Встановлено підвищену стійкість до дії шлаку та окиснення.

Ключові слова: ПВ вогнетриви, графіт, ффс, модифікування, ЕТС-40, золь-гель композиції з солями нікелю, комплексний антиоксидант, новоутворення, шлакостійкість, окиснення

Представлены результаты разработки технологии периклазоуглеродистых (ПУ) огнеупоров с использованием комплексного антиоксиданта $\text{Al}+\text{SiC}+\text{Ni}(\text{NiO})$. Рассмотрен процесс образования наночастиц $\beta\text{-SiC}$ та $\text{Ni}(\text{NiO})$ соответственно из модификатора фенолформальдегидной смолы и алкоксида кремния и из органического прекурсора никеля – оксалата никеля или неорганических солей никеля. Исследованы физико-механические свойства ПУ огнеупоров после коксувания фенолформальдегидной смолы при 180–220 °С и при нагревании до 800 и 1400 °С. Представлены результаты исследований структуры материала. Установлена повышенная стойкость к шлаку и окислению.

Ключевые слова: ПУ огнеупоры, графит, ффс, модифицирование, ЭТС-40, золь-гель композиции с солями никеля, комплексный антиоксидант, новообразования, шлакостойкость, окисление

The thesis is devoted to development of structures and the main technological parameters of the obtaining of the nanostrongened periclase-carbonaceous (PC) refractories for various zones of converter's lining with the set parameters of physicomachanical properties and the increased resistance to influence of slag and oxidation. Mg-Ni-O-C system triangulation has been carried out, the coexistence of phases in it has been defined. Possibility of formation of a complex antioxidant of Al-Ni (NiO) - SiC has been experimentally confirmed when using ETS-40 and zol-gel of compositions ETS-40/80 – non-organic or organic salts of nickel. High resistance of PC refractories to influence of slag has been established. It is provided while using a complex antioxidant due to formation of dense film on a lining surface on border with slag under which the darkened zone on the basis of carbon binder and graphite is formed which surface is covered with a layer from nano-formations of $\beta\text{-SiC}$, NiO and MgAlO_4 .

Keywords: PC refractory, graphite, PhFR, modifying, ETS-40, zol-gel composition with nickel salts, complex antioxidant, new formations, slag resistance, oxidation

Вступ. В наш час основною проблемою, що виникає при виробництві та використанні периклазовуглецевих (ПВ) вогнетривів є окиснення вуглецю вище 600 °С. Розробка більш стійких до окиснення ПВ вогнетривів [1,2] за рахунок підвищення їх фізико-механічних характеристик та введення антиоксидантів є одним з найбільш надійних та універсальних засобів підвищення стійкості футерівки конвертерів до дії металу і шлаку. Основним методом підвищення стійкості до окиснення ПВ вогнетривів є розробка більш щільних матеріалів з одночасним введенням в структуру вуглецевої зв'язки комплексних модифікаторів, компоненти яких зможуть нанозміцнювати її та виконувати роль антиоксидантів. Для забезпечення складного комплексу дії введених речовин до фенолформальдегідних смол (ффс), які застосовують зараз для створення вуглецевої зв'язки, та одержання необхідних характеристик ПВ матеріалу можна використовувати золь-гель процес Синтезу прекурсорів нікелевого антиоксиданту, визначення їх сумісної дії з ЕТС або золем на властивості ПВ вогнетривів та їх окиснення й розробка технології нанозміцнених ПВ матеріалів з їх використанням для створення стійкої до окиснення футерівки різних зон конвертера є актуальною науково-практичною задачею. В роботі представлено аналіз науково-технічної інформації щодо характеристики ПВ вогнетривів, способів захисту від окиснення вуглецевмісних матеріалів, футерівки конверторів, показано особливості вмісту

графіту в вогнетривах від зони футерівки конвертера, мас. %: шлакова зона – 3, зона завантаження – 5–12, зона ванни – 14, дно робочого шару – 10–12, зона жужільного навантаження – до 22, зона верхнього конуса – 10–12, зона цапф – 14–18. Наведено функціональні характеристики різних видів антиоксидантів, підтверджено доцільність використання саме SiC , SiO_2 , NiO , Al в якості антиоксидантів, обрано технологію їх введення в шихту вогнетриву шляхом модифікування ффс та графіту.

Визначено, що розробка комплексного антиоксиданту для модифікування ффс та графіту при виробництві ПВ вогнетривів, а також способів його внесення в шихту є перспективним напрямком в технології тугоплавких неметалічних матеріалів [2,3]. Для покращення фізико-механічних властивостей ПВ вогнетривів і їх стійкості в службі

Мета роботи. Метою дослідження є розробка складів та технології ПВ вогнетривів для різних зон футерівки конвертера з заданими показниками фізико-механічних властивостей і підвищеною стійкістю до дії шлаку та до окиснення.

Методика проведення експерименту. Теоретичні дослідження здійснювали із залученням комплексу фізико-хімічних розрахунків в системі $\text{Mg} - \text{Ni} - \text{O} - \text{C}$ згідно до положень фізичної хімії та термодинаміки силікатів. Фазовий склад і структуру матеріалів визначали експериментально за допомогою петрографічного, рентгенофазового та електронно-

мікроскопічного аналізу. Фізико-хімічні процеси при термообробці досліджено термографічним методом аналізу на дериватографі ОД-103. Математична обробка експериментальних даних та оптимізація складів ПВ вогнетривів здійснені за допомогою методів апроксимації та математичного планування експерименту. Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості матеріалів визначали згідно з вимогами діючих нормативних документів, дослідження здійснювались з використанням сучасного обладнання.

Результати експерименту та їх обговорення.

Найпоширенішим методом підвищення стійкості до окиснення ПВ вогнетривів є розробка більш щільних матеріалів з одночасним введенням в структуру вуглецевої зв'язки комплексних модифікаторів, компоненти яких зможуть нанозміцнювати її та виконувати роль антиоксидантів.

Для забезпечення складного комплексу дії введених речовин до фенол формальдегідних смол (ффс), які застосовують зараз для створення вуглецевої зв'язки, та одержання необхідних характеристик ПВ матеріалу можна використовувати золь-гель процес. Синтез прекурсорів нікелевого антиоксиданту, визначення їх сумісної дії з ЕТС або золам на властивості ПВ вогнетривів та їх окиснення й розробка технології нанозміцнених ПВ матеріалів з їх використанням для створення стійкої до окиснення

футерівки різних зон конвертора є актуальною науково-практичною задачею.

В роботі теоретично обґрунтовано і експериментально доведено можливість одержання нанозміцнених ПВ вогнетривів шляхом синтезу наповненої наночастинами β -SiC та NiO вуглецевої матриці-основи заданої структури ПВ вогнетривів і забезпечення її максимальної структурної міцності за рахунок використання оптимальних співвідношень модифікуючих ффс золь-гель добавок і компонентів прекурсорів нікелевого антиоксиданту;

Комплексний модифікатор ффс та графіту виготовляли з золю на засаді етилсилікату та неорганічних солей нікелю та з ЕТС-40 і оксалату нікелю. Гідроліз ЕТС-40 здійснювали стехіометричною нормою дистильованої води за реакцією: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. При виготовленні комплексного модифікатора замість води використовували водний розчин солей NiCl_2 або NiSO_4 . Процес гідролізу відбувається практично ідентично. При використанні щавлевої кислоти її змішували з ЕТС-40. При 1000 °C із модифікованої ЕТС ффс синтезується β -SiC, який зберігається в службі ПВ вогнетривів. Створено комплексний антиоксидант, визначено вплив його складу на властивості зразків (рис. 1).

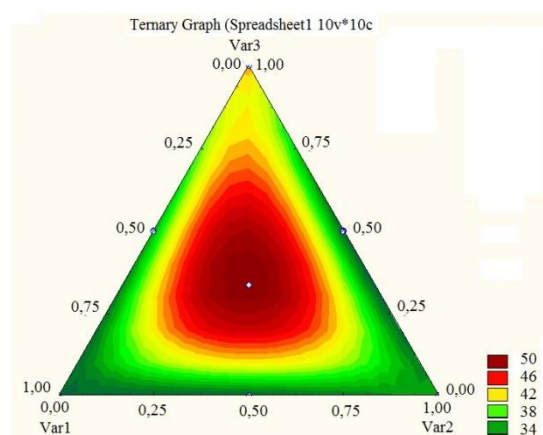


Рис. 1 – Залежність «склад комплексного антиоксиданту – межа міцності» ПВ вогнетривів при стиску» (МПа)

Визначено оптимальні кількості модифікуючих ффс добавок в складах ПВ матеріалів із різною кількістю графіту, які забезпечують задані фізико-механічні властивості і зріст шлакостійкості вогнетривів, за рахунок створення комплексного антиоксиданту $\text{Al}+\beta\text{-SiC}+\text{Ni}$ (NiO); визначено склад та співвідношення компонентів для синтезу нікелевих органічних прекурсорів, досліджено їх фізико-хімічні перетворення при нагріванні, що визначило температуру термообробки прекурсорів для підвищення ефективності дії комплексного антиоксиданту.

Таким чином, використовуючи модифікування ффс та графіту відповідно ЕТС-40 та ЕТС-40/80 з солями нікелю, до складу ПВ вогнетривів з використанням антиоксидантом Al додатково вводимо

антиоксиданти β -SiC та Ni(NiO). Утворений комплексний антиоксидант $\text{Al}+\text{SiC}+\text{Ni}(\text{NiO})$ має підвищити захист вуглецевмісного матеріалу від окиснення.

Розроблено технологічні схеми виробництва ПВ вогнетривів на модифікованій ффс 1 % ЕТС-40 з використанням в шихті золь-гель композицій з неорганічними солями нікелю. Оптимізовані складі ПВ вогнетривів з комплексним антиоксидантом ЕТС-40+неорганічна сіль нікелю з різною кількістю графіту в шихті (5–10 %, 10–15 % та 15–20 %). Показано, що дія такого антиоксиданту не залежить від виду неорганічної солі (NiCl_2 або NiSO_4) в складі використаної золь-гель композиції.

Встановлено, що розроблені зразки із мас, до складу яких введено золь із сульфатом нікелю замість

хлориду нікелю, за своїми показниками поруватості після термообробки при 180 °С та шлакостійкості після випалу при 1400 °С співпадають із даними, що отримані при використанні хлориду нікелю в якості прекурсору нікелевого антиоксиданту, тобто використання вказаних неорганічних солей в якості прекурсора нікелю рівноцінне. Дослідження властивостей ПВ зразків з вмістом графіту від 5 до 20 %. Встановлено, що для двох зон конвертера (шлакової та для сталевипускних отворів) можна виготовляти ПВ вогнетриву з використанням для модифікації графіту саме комплексного антиоксиданту на засаді золю ЕТС-40 з неорганічними солями нікелю.

У всіх зразків спостерігається незначне просочення шлаку у вогнетрив приблизно на 1–2 мм. Шлак залишається на поверхні отвору у вигляді запеченого конгломерату.

Найбільше зношування при експлуатації ПВ вогнетривів відбувається в шлаковій зоні конвертера. Для футерівки цієї зони використовують ПВ вогнетриви з незначною кількістю вуглецю – 1–3 %. Для їх захисту від окиснення теж використовують антиоксиданти. Захищений покриттям графіт має кращу стійкість до корозії, проте дослідження

показують, що цей ефект залежить від температури і конкретних умов. Крім того, слабе зчеплення між вуглицем і шаром покриття призводить до зниження міцності і стійкості, до поширення тріщин. Тому необхідно підвищити зчеплення покриття із компонентів модифікуючих добавок.

В подальшому розглядали можливість забезпечити більш ефективне зчеплення антиоксидантів з поверхнею графіту і захист графіту від окиснення при підвищених температурах.

Для кращого спікання зразків ПВ вогнетривів з 3 % графіту для шлакової зони конвертера замість фракції периклазу 0,088 мм використовували периклаз фракції менше 0,063 мм.

Дослідження підтвердили позитивну дію модифікування ффс 1 % ЕТС-40 на властивості ПВ вогнетривів. З використанням тільки модифікованої смоли без введення антиоксиданту Al в шихту пористість зразків досягає 9,5 %, а міцність – 45,2 МПа. В той час, коли при введенні тільки 2 % Al при тій же міцності пористість складає 8,78 %. При введенні 1,5 % оксалату нікелю, 1 % Al та 1 % ЕТС-40 одержано зразки з пористістю 7,46 % та міцністю 39,5 МПа (рис. 2).

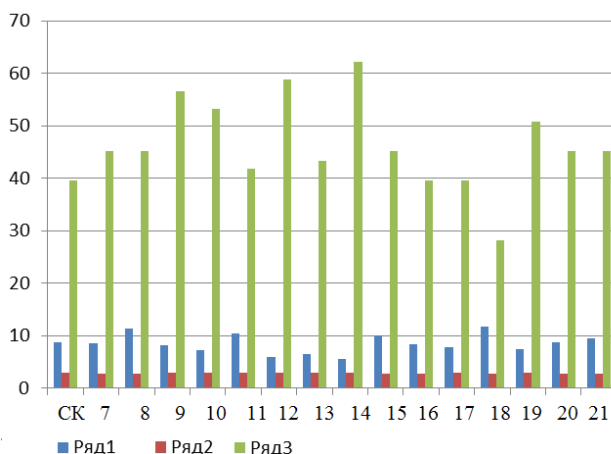


Рис. 2 – Залежність фізико-механічних властивостей (1- пористість, %, 2-уявна щільність, г/см³, 3-міцність при стиску, МПа) ПВ зразків від складу антиоксидантів

Важливо відмітити, що при введенні до складу шихт оксалату нікелю як чистого (шихта 14), так і з домішкою (шихта 12) в кількості всього 0,5 % сумісно з 1 % ЕТС-40 та 1 % антиоксиданту Al досягнуто показники фізико-механічних властивостей,

Показано, що самим перспективним із випробуваних способів введення комплексного модифікатора є використання чистого осаду оксалату нікелю, термообробленого перед введенням в шихту. Відкрита пористість при цьому складає 5,8 %, міцність при стисканні – 58,8–62,2 МПа.

При виготовленні ПВ матеріалу для футерівки шлакової зони з комплексним модифікатором ффс із ЕТС-40 та антиоксидантів в суміші Al та NiO рекомендується використовувати ЕТС-40 в кількості 1 % зверху 100 % шихти, до складу якої вводять антиоксидант в кількості 2 % при співвідношенні Al : NiO = 1:1. При цьому, можна використовувати як

термооброблений до 300 °С нікелевий прекурсор, так і без термообробки: утворена плівка, яка не змочується шлаком. Плівка представляє собою розплав, армований новоутвореннями. В обох матеріалах під плівкою утворена в робочій зоні затемнена ділянка шириною в декілька мкм із графіту, який захищено від окиснення шаром із наноутворень NiO та β -SiC.

При дослідженні матеріалів MgO з 3 % графіту, модифікованого комплексним антиоксидантом, до складу якого входить оксалат нікелю та ЕТС, встановлено, що під плівкою в робочій зоні футерівки утворена затемнена ділянка футерівки, яка не дає просочуватися шлаку в матеріал. Зона просочування шлаку не утворюється, як це буває при дії шлаку на звичайні ПВ матеріали. Це пов'язано з тим, що пластинки графіту скупчуються під плівкою та не окиснюються, як звичайно, тому, що навколо поверхні графіту утворюється щільне кільце з новоутворень

NiO та β -SiC (рис. 136), які є антиоксидантами і захищають графіт від окиснення, підвищуючи

шлакостійкість розробленого матеріалу.

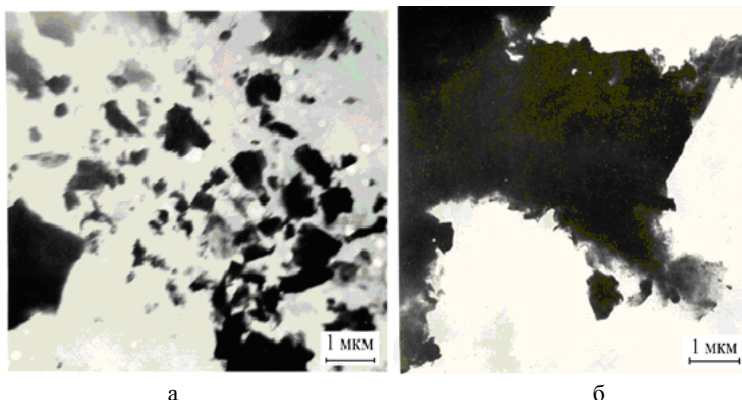


Рис.3 – Вуглецева зв'язка а – ПВ вогнетривів, армована новоутвореннями наночастинок; б – навколо лусок графіту

Висновки. Таким чином, при термообробці ффс, модифікованої 1 % ЕТС-40, при 1000 °С синтезується наночастина β -SiC, при нагріванні золь-гель композицій з неорганічними солями нікелю утворюються SiO_2 та NiO. Фазовий склад при термообробці при 1000 °С ффс, модифікованої 1% ЕТС-40, з введенням оксалату нікелю складається із β -SiC та NiO. Експериментально підтверджено утворення комплексного антиоксиданту Al + β -SiC + NiO відповідно до запропонованої технології.

Розроблено технологічні схеми виробництва ПВ вогнетривів на модифікованій ффс 1 % ЕТС-40 з використанням в шихті золь-гель композицій з неорганічними солями нікелю. Оптимізовані склади ПВ вогнетривів з комплексним антиоксидантом ЕТС-40+неорганічна сіль нікелю з різною кількістю графіту в шихті (5–10 %, 10–15 % та 15–20 %). Встановлена ідентичність дії NiCl_2 та NiSO_4 в складі золь-гель композицій

Для виготовлення футерівки шлакової зони конвертера випробувано як антиоксидант графіту золь-гель композиція ЕТС-40/80+неорганічна сіль нікелю, так і ЕТС-40+оксалат нікелю. Уточнено фракційний склад периклазу в шихтах з 3 % графіту з використанням фракцію менше 0,063 мм замість 0,08 мм. Оптимізовано склад комплексного антиоксиданту Al+ЕТС-40+оксалат нікелю. Встановлено оптимальний склад комплексного антиоксиданту, мас. %: Al – 1–2; оксалат нікелю – 1,5; ЕТС-40 – 1. Показано, що більш перспективним є використання термообробленого осаду оксалату нікелю. Відкрита пористість при цьому складає 5.8 %, міцність при стисканні – 58,8–62,2 МПа.

Встановлено, що ПВ вогнетриві з розробленим комплексним антиоксидантом мають підвищену шлакостійкість.

Список литературы

1. Кашеев И.Д. Оксидноуглеродистые огнеупоры / И.Д. Кашеев. - М.: Интермет Инжиниринг, 2000. - 265 с.
2. Бамбуров В.Г. Антиоксиданты в углеродсодержащих огнеупорах / В.Г. Бамбуров, О.В. Синцова, В.П. Семянников [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. - 2000. - № 2. - С. 2–5.
3. Семченко Г.Д. Создание комплексного антиоксиданта-модификатора жидкой фенолформальдегидной смолы для повышения стойкости периклазоуглеродистых огнеупоров / Г.Д. Семченко, В.В. Повшук, Д.А. Бражник [и др.] // Новые огнеупоры, 2015.-№ 12.- С.21-24.
4. Семченко Г.Д., Борисенко О.Н., Повшук В.В. Роль созданного органо-неорганического комплекса в наноупрочнении углеродистой матрицы периклазоуглеродистых огнеупоров // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И.Вернадского. - Симферополь, 2011. - Том 24. - № 3. - С. 176–179.

References (transliterated)

1. Kashcheev I.D. Oxidnouglerodistyie ogneupory [Oxide-carbonaceous refractories] / I.D. Kashcheev. - M.: Internet Engineering, 2000. - 265 p.
2. Bamburov V.G. Antioxidanty v uglerodsoderzhashchikh ogneuporakh [Antioxidants in carbon-containing refractories] / V. G. Bamburov, O. V. Sintsova, V.P. Semyannikov [etc.] // Refractories and technical ceramics. - 2000. - No. 2. - P. 2-5.
3. Semchenko G.D. Sozdaniye kompleksnogo antioksidanta modifikatora zhidkoy fenolformaldegidnoy smoly dlya povysheniya stoykosti periklazouglerodistykh ogneuporov [Creation of a complex antioxidant modifier of liquid phenolformaldehyde pitch for resistance rising of periclase-carbonaceous refractories] / G.D. Semchenko, V.V. Povshuk, D.A. Brazhnik [etc.] // New refractories, 2015.-№ 12. - P. 21-24.
4. Semchenko G.D., Borisenko O.N., Povshuk V.V. Rol sozdanogo organo-neorganicheskogo kompleksa v nanouprochnenii uglerodistoy matritsi periklazouglerodistykh ogneuporov [A role of the created organo-inorganic complex in nanohardening of a carbonaceous matrix of periclase-carbonaceous refractories] //Scientific notes of Taurian national university of V.I. Vernadsky. - Simferopol, 2011. - Volume 24. - №. 3. - P. 176-179.

Поступила (received) 30.06.2016

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Нанозміцнені пв вогнетриви для футерівки конвертерів з комплексним антиоксидантом для підвищення стійкості до окиснення / В.В.Повшук, Г.Д.Семченко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. - Х.: НТУ «ХПІ», 2016. - № 22 (1194). - С. 145-149. - Бібліогр.: 4 назв. - ISSN 2079-0821.

Нанопроцесованные ПУ огнеупоры для футеровки конвертеров с комплексным антиоксидантом для повышения стойкости от окисления / В.В.Повшук, Г.Д.Семченко // // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 145-149. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Evaluation of the effectiveness of the protective coating on the corrosion resistance of concrete / N. N. Givlyud, V. O. Duma, N. I. Sidor, Y. L. Novitsky // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. – № 22. – P.145-149. – Bibliogr.: 4. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Повшук Василь Володимирович – аспірант, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, 149кпо. Моб. 0991690915, e-mail straga2007@mail.ru

Повшук Василь Володимирович – аспірант, Национальный технический университет «Харковский политехнический институт», кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, тел. Моб. 0991690915, e-mail straga2007@mail.ru

Povshuk Vasuliy Volodymyrovych – postgraduate, National technical university “Kharkov Polytechnical Institute”, Department of technology of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels, tel. 0991690915, e-mail straga2007@mail.ru

Семченко Галина Дмитрівна – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей. Тел. (057) 70-76-433, e-mail sgd.ceram16@ukr.net

Семченко Галина Дмитриевна – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, Тел. (057) 70-76-433, e-mail sgd.ceram16@ukr.net

Semchenko Galyna Dmytrivna – . Doctor of Technical Sciences, Full Professor, National technical university “Kharkov Polytechnical Institute”, Department of technology of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels, tel. (057) 70-76-433, e-mail sgd.ceram16@ukr.net